

(54) THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a thermoplastic resin composition having excellent chemical resistance by compounding a rubber-reinforced styrene resin with an olefin copolymer containing epoxy group and a specific terpolymer.

CONSTITUTION: The objective composition can be produced by compounding (A) 100 pts.wt. of a rubber-reinforced styrene resin with (B) 0.1-40 pts.wt. (preferably 0.5-20 pts.wt.) of an olefin copolymer containing epoxy group and composed of an unsaturated epoxy compound, an olefin and, as necessary, an ethylenic unsaturated compound, preferably an ethylene-glycidyl methacrylate copolymer, ethylene-methyl methacrylate-glycidyl methacrylate copolymer, etc., and (C) 0.1-40 pts.wt. (preferably 0.5-20 pts.wt.) of an unsaturated dicarboxylic acid anhydride/olefin/unsaturated carboxylic acid alkyl ester terpolymer, preferably maleic anhydride/ethylene/butyl acrylate terpolymer, etc.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-221551

⑬ Int. Cl.⁵
C 08 L 55/02
51/06
//(C 08 L 55/02
23:02)
(C 08 L 51/06
23:02)

識別記号

LME
LLJ

庁内整理番号

7142-4J
7142-4J

⑭ 公開 平成3年(1991)9月30日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 熱可塑性樹脂組成物

⑯ 特 願 平2-20098

⑰ 出 願 平2(1990)1月29日

⑱ 発 明 者 元 松 和 彦 兵庫県伊丹市鈴原町1丁目19-1
⑱ 発 明 者 児 玉 幹 男 大阪府枚方市黄金2-24-15
⑱ 発 明 者 青 木 寛 充 大阪府摂津市千里丘東5丁目14-1
⑲ 出 願 人 住友ノーガタック株式 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
会社

明 細 書

1. 発明の名称

熱可塑性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

ゴム強化スチレン系樹脂(A)100重量部当り、不飽和エポキシ化合物とオレフィン又はそれらとエチレン系不飽和化合物とからなるエポキシ基含有オレフィン共重合体(B)0.1~40重量部ならびに不飽和ジカルボン酸無水物、オレフィンおよび不飽和カルボン酸アルキルエステルとからなる三元共重合体(C)0.1~40重量部配合してなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、耐薬品性に優れた熱可塑性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、エポキシ基含有オレフィン共重合体と特定の三元共重合体を特定量ゴム強化スチレン系樹脂に配合してなる組成物に関する。

(従来の技術および問題点)

一般にABS樹脂、AES樹脂、AAS(ASA)樹脂ならびにACS樹脂と称されるゴム強化スチレン系樹脂は、耐衝撃性、加工性などの機械的特性ならびに表面光沢などに優れることより、車両、弱電、雑貨など広範囲の分野にて多用されている。

しかしながら、他のエンジニアリングプラスチックに比べ耐薬品性に劣り、ガソリン、ブレーキフルード、グリースなどと接触すると容易にクラックを発生するといった問題点を有している。

すでに、樹脂中のシアン化ビニル(アクリロニトリル)量を増大させることによって耐薬品性が向上することが知られているが、アクリロニトリル量の増大にともない耐衝撃性が低下すると共に初期着色(黄変)が生じる。又、本発明者は、オレフィン-不飽和ジカルボン酸無水物-不飽和カルボン酸アルキルエステルからなる三元共重合体配合による耐薬品性の向上を見

出しているが、ゴム強化スチレン系樹脂の多様化、機能化にともないさらに耐薬品性に優れた組成物の開発が望まれていた。

(問題点を解決するための手段)

本発明者は、ゴム強化スチレン系樹脂の耐薬品性向上に関し鋭意研究した結果、特定の共重合体2種の併用による相乗的效果が得られ、優れた耐薬品性組成物が提供できることを見出し、本発明に到達したものである。

すなわち、本発明は、ゴム強化スチレン系樹脂(A)100重量部当り、不飽和エポキシ化合物とオレフィン又はそれらとエチレン系不飽和化合物とからなるエポキシ基含有オレフィン共重合体(B)0.1~40重量部ならびに不飽和ジカルボン酸無水物、オレフィンおよび不飽和カルボン酸アルキルエステルとからなる三元共重合体(C)0.1~40重量部配合してなる耐薬品性に優れた熱可塑性樹脂組成物を提供するものである。

以下、本発明の熱可塑性樹脂組成物について

なお、乳化重合により製造する場合におけるゴム状重合体の粒子径およびゲル含有率については特に制限はないが、平均粒子径0.1~1 μ mおよびゲル含有率0~95%であることが好ましい。

芳香族ビニル系化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 t -ブチルスチレン、 α -メチルビニルトルエン、ジメチルスチレン、クロルスチレン、ジクロルスチレン、ブロムスチレン、ジブロムスチレン等が例示され、1種又は2種以上用いることができる。特にスチレン、 α -メチルスチレンが好ましい。

芳香族ビニル系化合物と共重合可能な他のビニル系化合物としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル系化合物、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタク

詳細に説明する。

本発明におけるゴム強化スチレン系樹脂(A)とは、ゴム状重合体の存在下に芳香族ビニル系化合物および必要に応じて共重合可能な他のビニル系化合物を重合して得られるグラフト共重合体または該グラフト共重合体と、芳香族ビニル系化合物および必要に応じて共重合可能な他のビニル系化合物を重合して得られる芳香族ビニル系重合体との混合物である。

ゴム強化スチレン系樹脂(A)を構成するゴム状重合体としては、ポリブタジエン、ブタジエン-スチレン共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体等のジエン系ゴム状重合体およびエチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体、アクリル系ゴム状重合体、塩素化ポリエチレン等の非ジエン系ゴム状重合体が例示され、1種又は2種以上使用することができる。これらのゴム状重合体は乳化重合、^{塊状重合}溶液重合、懸濁重合等により製造される。

リレート、プロピルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等の不飽和カルボン酸アルキルエステル、マレイミド、 N -フェニルマレイミド、 N -メチルマレイミド、 N -シクロヘキシルマレイミド^{メチルマレイミド}系化合物が例示され各々1種又は2種以上用いることができる。特にアクリロニトリル、メチルメタクリレートおよび N -フェニルマレイミドが好ましい。

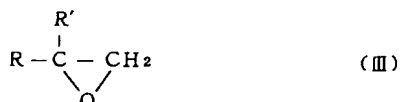
グラフト重合方法としては、公知の乳化重合、懸濁重合、塊状重合、溶液重合またはこれらを組合わせた方法が用いられる。

グラフト共重合体と混合して用いられる芳香族ビニル系重合体を構成する芳香族ビニル系化合物および共重合可能な他のビニル系化合物としては、各々グラフト共重合体に用いられるものと同一の群から任意の1種又は2種以上を選択して用いることができる。また、該重合体の重合方法としては、公知の乳化重合、懸濁重合、溶液重合、塊状重合またはこれらを組合わせた方法が用いられる。

ゴム強化スチレン系樹脂(A)におけるゴム状重合体と化合物との構成比には制限はないが、好ましくはゴム状重合体20～80重量%、化合物80～20重量%である。またかかる化合物における芳香族ビニル系化合物と他のビニル系化合物との構成比にも特に制限はないが、芳香族ビニル系化合物10～100重量%、特に30～70重量%、他のビニル系化合物90～10重量%、特に70～30重量%が好ましい。

次に本発明において用いられるエポキシ基含有オレフィン共重合体(B)とは、不飽和エポキシ化合物とオレフィンまたは、これらとエチレン系不飽和化合物からなる共重合体である。エポキシ基含有オレフィン共重合体の組成比には特に制限はないが、不飽和エポキシ化合物0.05～95重量%であることが好ましい。

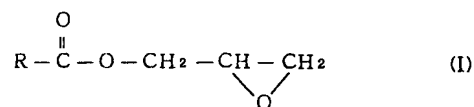
不飽和エポキシ化合物としては、分子中にオレフィンおよびエチレン系不飽和化合物と共重合しうる不飽和基と、エポキシ基をそれぞれ有する化合物である。



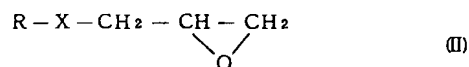
(Rはエチレン系不飽和結合を有するC₂～C₁₈の炭化水素基である。R'は水素またはメチル基である。)

具体的にはグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、イタコン酸グリシジルエステル類、ブテンカルボン酸エステル類、アリルグリシジルエーテル、2-メチルアリルグリシジルエーテル、スチレン-P-グリシジルエーテル、3,4-エポキシブテン、3,4-エポキシ-3-メチル-1-ブテン、3,4-エポキシ-1-ペンテン、3,4-エポキシ-3-メチルペンテン、5,6-エポキシ-1-ヘキセン、ビニルシクロヘキセンモノオキシド、P-グリシジルスチレンなどが挙げられ、1種又は2種以上用いることができる。特にグリシジルアクリレート又はグリシジルメタクリレートが好ましい。



例えば、下記一般式(I)、(II)および(III)で表わされるような不飽和グリシジルエステル類、不飽和グリシジリエーテル類、エポキシアルケン類、P-グリシジルスチレン類などの不飽和エポキシ化合物である。



(Rはエチレン系不飽和結合を有するC₂～C₁₈の炭化水素基である。)



(Rはエチレン系不飽和結合を有するC₂～C₁₈の炭化水素基である。

Xは-CH₂-O--O-またはである。)

オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテンなどが挙げられ、1種又は2種以上用いることができる。特にエチレン、プロピレンが好ましい。

またエチレン系不飽和化合物としては、飽和カルボン酸成分にC₂～C₆を含むビニルエステル類、飽和アルコール成分にC₁～C₈を含むアクリル酸およびメタクリル酸エステル類およびマレイン酸エステル類、ハロゲン化ビニル類などが挙げられる。

これらのエチレン系不飽和化合物は、不飽和エポキシ化合物とオレフィンとの共重合の際、全化合物に対して50重量%以下、特に0.1～45重量%共重合される。

エポキシ基含有オレフィン共重合体(B)は、不飽和エポキシ化合物とオレフィンおよび必要に応じてエチレン系不飽和化合物を共重合するか、オレフィン重合体又はオレフィンとエチレン系不飽和化合物との共重合体の存在下に不飽和エポキシ化合物をグラフト共重合する事によ

り製造される。

エポキシ基含有オレフィン共重合体(B)の好ましい例としては、エチレンーグリシジルメタクリレート共重合体、エチレンー酢酸ビニルーグリシジルメタクリレート共重合体、エチレンーメチルメタクリレートーグリシジルメタクリレート共重合体、およびポリエチレン、ポリプロピレン、ポリー１ーブテン、ポリー４ーメチルペンテンー１、エチレンープロピレン共重合体、エチレンープロピレンージエン共重合体等のオレフィン重合体の存在下にグリシジルメタクリレートをグラフト反応させた共重合体が挙げられる。

エポキシ基含有オレフィン共重合体(B)の製造方法としては、乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法、溶液重合法又はこれらを組み合わせた重合方法が用いられる。

本発明の熱可塑性樹脂組成物を構成する三元共重合体(C)とは、不飽和ジカルボン酸無水物、オレフィンおよび不飽和カルボン酸アルキルエ

又は２種以上用いることができる。特にエチルアクリレート、ブチルアクリレートが好ましい。

三元共重合体(C)は、種々の方法で製造することができる。例えば、ブレード型攪拌器を備えた円筒状オートクレーブの第一帯にオレフィンを供給し、次いで第二帯にオレフィン、不飽和ジカルボン酸無水物、不飽和カルボン酸アルキルエステルの単量体混合物を供給し、更に第三帯に炭化水素留分に溶解したｔーブチル２ーエチルーパーヘキサノエート等のラジカル開始剤を注入して１０００～２０００atmの加圧下で重合させる方法等がある。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、上述のゴム強化スチレン系樹脂(A)１００重量部、エポキシ基含有オレフィン共重合体(B)０．１～４０重量部および三元共重合体(C)０．１～４０重量部からなる。

共重合体(B)および／または(C)が下限値未満では十分な耐薬品性が得られず、上限値を超すと熱安定性の低下、剛性の低下となり好まし

くはない。三元共重合体(C)の組成には特に制限はないが、耐薬品性、熱安定性の面より不飽和ジカルボン酸無水物０．５～１０重量％、特に１～８重量％、オレフィン５０～９８．５重量％、特に５５～９６重量％および不飽和カルボン酸アルキルエステル１～４０重量％、特に３～３７重量％が好ましい。

不飽和ジカルボン酸無水物としては、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水アコニット酸などがあげられ、１種又は２種以上用いることができる。特に無水マレイン酸が好ましい。

オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、ブテンー１、４メチルペンテンー１などがあげられ、１種又は２種以上用いることができる。特にエチレン、プロピレンが好ましい。

不飽和カルボン酸アルキルエステルとしてはメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシメチル(メタ)アクリレートなどがあげられ、１種

くはない。

特にエポキシ基含有オレフィン共重合体(B)０．５～２０重量部および三元共重合体(C)０．５～２０重量部が好ましい。

又、組成物中のゴム含有量(ゴム強化スチレン系樹脂からもたらされるゴム成分)は、１０～３０重量％であることが組成物の物性バランス面より好ましい。

ゴム強化スチレン系樹脂(A)、エポキシ基含有オレフィン共重合体(B)および三元共重合体(C)の混合方法については特に制限はなく、ラテックス状態で、又は粉末、ビーズ、ペレット等の状態で混合する事ができる。又それらの混合順序についても特に制限はなく、三成分の一括混合、二成分を予備混合した後残る一成分を混合する方法のいずれでも良い。熔融混練方法としては、バンバリーミキサー、ロール、押出機等の公知の方法を採用する事ができる。

なお、混合時に、必要に応じて酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤、染料、顔料、

可塑剤、難燃剤、離型材等の添加剤を配合することができる。又、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンオキサイド、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル等の熱可塑性樹脂を適宜配合する事もできる。

次に実施例および比較例により本発明を具体的に説明する。尚、部数およびパーセントについてはいずれも重量基準で示した。

参考例-1 ゴム強化スチレン系樹脂(A)

A B S - 1 :

公知の乳化重合法により、重量平均粒子径 0.43μ 、ゲル含有率85%のポリブタジエンゴムラテックス(固型分50%)100部、スチレン35部およびアクリロニトリル15部をグラフト重合し、ゴム分約50%のグラフト共重合体を得た。

公知の懸濁重合法により、スチレン71%、アクリロニトリル29%、固有粘度(30℃、ジメチルホルムアミド以下、同じ)0.65の

グラフト重合し、ゴム分約15%のA E Sを得た。

参考例2 エポキシ基含有オレフィン共重合体(B)の製造

オートクレーブ型ポリエチレン製造装置を用いて、高圧法ポリエチレンの重合条件に従って、下記の組成のエポキシ基含有オレフィン共重合体を塊状重合法により製造した。

B - 1 エチレン-グリシジルメタクリレート-酢酸ビニル共重合体

(組成比90-7-3)

B - 2 エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体(組成比90-10)

参考例-3 三元共重合体(C)

C - 1 ~ 2

ブレード型攪拌器を備えた円筒状オートクレーブを用いて、炭化水素留分に溶解したトープチル2-エチルパーヘキサノエートの存在下、185℃、1600 atmで単量体混合物を重合し、エチレン60%、無水マレイン酸4.5%お

共重合体を得たのち、グラフト共重合体と混合し、ゴム分12%のA B S樹脂を得た。

A B S - 2 :

公知の乳化重合法により、 α -メチルスチレン70%、アクリロニトリル30%、固有粘度0.58の共重合体を得たのち、A B S - 1に用いられたグラフト共重合体と混合し、ゴム分15%のA B S樹脂を得た。

A B S - 3 :

公知の乳化重合法により、スチレン50%、N-フェニルマレイミド30%、アクリロニトリル20%、固有粘度0.63の共重合体を得たのち、A B S - 1に用いられたグラフト共重合体と混合し、ゴム分15%のA B S樹脂を得た。

A E S :

公知の溶液重合法により、プロピレン43%、ヨウ素価13のエチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネン100部、スチレン400部およびアクリロニトリル170部を

およびエチルアクリレート35.5%の三元共重合体C-1及びエチレン92%、無水マレイン酸1.5%およびエチルアクリレート6.5%の三元共重合体C-2を得た。

C - 3

C-1~2と同様の方法で、エチレン70%、無水マレイン酸4%およびブチルアクリレート26%の三元共重合体を得た。

実施例および比較例

上述の方法により得られたゴム強化スチレン系樹脂(A)、エポキシ基含有オレフィン共重合体(B)および三元共重合体(C)を第1~3表に示す配合組成で混合し、40mmの2軸押出機を用いて熔融混合、造粒した。

得られた組成物の物性を以下の方法で測定し、その結果を第1~3表に示した。

なお、物性測定用の試験片は3.5オンス射出成形機を用いて成形した。

・耐薬品性

・ブレーキフルード

150 mm × 90 mm × 3 mm の射出成形平板より150 mm × 20 mm × 3 mm の試験片を切り出し、片持バリの治具（特開昭58-45251公報第3頁参照）に固定した後、ホンダブレーキフルードDOT-3を塗布し、3分間放置。最大たわみ点からクラック発生点までの距離（Xc）を測定し、下記の式に基づき臨界歪（%）を求める。

$$\frac{3h \cdot Xc \cdot \delta}{2\ell^3} \times 100$$

h：試験片の厚み、3 mm

δ：最大たわみ量、30 mm

ℓ：固定端から最大たわみ点までの距離、100 mm

・PVCシート

前項同様、試験片を切り出し、片面上に重合度70.0のPVC100重量部にジオクチルフタレート70重量部を添加し作成された軟質PVCシート（150 mm × 20 mm × 2 mm）を載せ、接着テープでシート上から固定する。

軟質PVCシート／試験片複合シートを片持バリの治具に固定した後、9日間放置。

前項と同様にして臨界歪（%）を求める。

○耐衝撃性

150 mm × 90 mm × 3 mm の試験片を作成した後、23℃に調整された室内にてDu Pont衝撃強度（kg・cm）を測定。

○加工性

高化式フローテスターを用いて210℃、30 kg/cm又は230℃、60 kg/cmにおける流出量（cc/min）を測定。なお、ダイスの形状は直径1 mm、長さ10 mmである。

第1表

	比較例				実施例			
	1	2	3	4	1	2	3	4
一組成（重量部） ゴム強化スチレン系樹脂（A） ABS-1	100							
エポキシ基含有オレフィン共重合体（B）								
B-1	—	3	—	—	1	—	5	5
B-2	—	—	—	—	—	2	—	—
三元共重合体（C）								
C-1	—	—	3	—	2	—	—	—
C-2	—	—	—	10	—	—	5	—
C-3	—	—	—	—	—	3	—	10
一物性—								
○耐薬品性								
・ブレーキフルード	0.15	0.16	0.27	0.44	0.43	0.56	0.83	1.12
・PVCシート	0.35	0.40	0.46	0.68	0.53	0.72	1.09	>1.3
○耐衝撃性	340	310	360	400	350	340	350	380
○加工性 (210℃, 30kg/cm)	0.10	0.05	0.12	0.14	0.11	0.12	0.10	0.12

第2表

	比較例				実施例			
	5	6	7	8	5	6	7	8
一組成（重量部） ゴム強化スチレン系樹脂（A） ABS-2	100							
エポキシ基含有オレフィン共重合体（B）								
B-1	—	—	—	—	—	2	1	3
B-2	—	2	—	—	1	—	—	—
三元共重合体（C）								
C-1	—	—	—	—	—	—	4	7
C-2	—	—	2	—	1	—	—	—
C-3	—	—	—	5	—	3	—	—
一物性—								
○耐薬品性								
・ブレーキフルード	0.15	0.19	0.26	0.30	0.46	0.59	0.60	0.93
・PVCシート	0.35	0.43	0.62	0.71	0.88	1.07	1.06	>1.3
○耐衝撃性	290	270	320	360	310	330	340	380
○加工性 (230℃, 60kg/cm)	0.21	0.12	0.23	0.25	0.19	0.21	0.24	0.24

第 3 表

	比 較 例			実 施 例			
	9	10	11	9	10	11	12
一組成(重量部)ー ゴム強化スチレン 系樹脂(A) ABS-3	← 100 →						
エポキシ基含有オレ フィン共重合体(B)							
B-1	—	—	—	—	2	5	—
B-2	—	5	—	1	—	—	3
三元共重合体(C)							
C-1	—	—	5	4	—	—	7
C-2	—	—	—	—	3	—	—
C-3	—	—	—	—	—	5	—
—物 性—							
◦耐薬品性							
・ブレーキフルード	0.24	0.27	0.48	0.72	0.71	0.93	0.95
・PVCシート	0.55	0.55	0.82	1.08	1.09	>1.3	>1.3
◦耐衝撃性	230	140	330	310	270	270	340
◦加工性 (230°C, 60kg/cm)	0.11	0.05	0.12	0.12	0.11	0.09	0.12

第 4 表

	比 較 例			実 施 例				
	12	13	14	13	14	15	16	17
一組成(重量部)ー ゴム強化スチレン 系樹脂(A) AES								
	← 100 →							
エポキシ基含有オレ フィン共重合体(B)								
B-1	—	2	—	1	—	3	—	3
B-2	—	—	—	—	2	—	5	—
三元共重合体(C)								
C-1	—	—	—	1	—	5	—	10
C-2	—	—	—	—	3	—	—	—
C-3	—	—	2	—	—	—	5	—
一物 性ー								
◦耐薬品性								
・ブレーキフルード	0.20	0.26	0.36	0.62	0.73	0.85	1.04	1.23
・PVCシート	0.57	0.63	0.71	1.13	1.23	>1.3	>1.3	>1.3
◦耐衝撃性	320	260	350	320	340	390	370	570
◦加工性 (210℃, 30kg/cm ²)	0.24	0.15	0.30	0.26	0.25	0.25	0.20	0.41

(発 明 の 効 果)

本発明は従来の(耐熱性)ゴム強化スチレン系樹脂に比べ、耐薬品性に優れる組成物を提供できるという効果を有するものである。

特 許 出 願 人

住友ノーガタック株式会社